



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE-  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C08F 6/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/14123</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 2000 (16.03.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/06223</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>25. August 1999 (25.08.99)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 40 586.3      5. September 1998 (05.09.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>HEIBEL, Claudia [DE/DE]; Weinheimer Strasse 24, D-69469 Weinheim (DE). BAUM- STARK, Roland [DE/DE]; Gipsenstrasse 14, D-67434 Neustadt (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: <b>METHOD FOR REDUCING THE QUANTITY OF RESIDUAL MONOMERS IN AQUEOUS DISPERSIONS OF POLY- MERS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DER RESTMONOMERENMENGE IN WÄSSRIGEN POLYMERDISPER- SIONEN</b></p>		
$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{R}^2 - \text{HC} - \text{C} - \text{R}^3 \end{array} \quad (1)$		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for reducing the quantity of residual monomers in aqueous dispersions of polymers by re-treatment with an initiator system which essentially comprises the following: a) 0.001 to 5 wt. % (in relation to the total quantity of monomers used to produce the polymer dispersion) of a) an oxidising agent R<sup>1</sup>OOH, R<sup>1</sup> being hydrogen, a C<sub>1</sub>- to C<sub>8</sub>-alkyl group or a C<sub>6</sub>- to C<sub>12</sub>-aryl group and/or a) a compound which releases hydrogen peroxide in an aqueous medium and b) 0.005 to 5 wt. % (in relation to the total quantity of monomers used to produce the polymer dispersion) of b) an α-hydroxycarbonyl compound of formula (I), wherein R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, independently of each other, mean hydrogen and/or a C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>- alkyl group which can contain functional groups and/or be olefinically unsaturated and R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> optionally form a ring structure with methylene groups and said ring structure can contain functional groups and/or be olefinically unsaturated and/or b2) a compound which releases α-hydroxycarbonyl compounds of this type in an aqueous medium and c) advantageously, catalytic quantities of a multivalent metal ion which can occur in several valence states.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, das im wesentlichen: a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge; a1) eines Oxidationsmittels R<sup>1</sup>OOH, worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe bedeutet, und/oder a2) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung; und b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge; b1) einer α-Hydroxycarbonylverbindung Formel (I), worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylgruppe bedeuten, die funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> optional durch Methylengruppen eine Ringstruktur ausbilden, die funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann; und/oder b2) einer in wässrigem Medium solche α-Hydroxycarbonylverbindungen freisetzende Verbindung; und c) vorteilhaft katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, umfaßt.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen

### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem speziellen Redoxinitiatorsystem.

10

Wässrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch radikalische Polymerisation oder Copolymerisation neben einem Polymer-Feststoffanteil von 30 bis 75 Gew.-% aufgrund der unvollständigen Polymerisation der eingesetzten Monomeren in der

15 radikalischen Hauptpolymerisation, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 und bevorzugt von 98 bis 99 Gew.-% geführt wird, noch einen unerwünschten Anteil an nichtpolymerisierten freien Monomeren ("Restmonomere"). Aus meist toxikologischen Gründen fordert der Markt wässrige Polymersysteme mit einem  
20 niedrigen Gehalt an Restmonomeren bei gleichbleibenden Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften.

Neben nichtchemischen Methoden, wie Inertgas- oder Wasserdampfstrippung, stehen unterschiedlichste chemische Methoden, wie  
25 beispielsweise in EP-B 003 957, EP-B 028 348, EP-B 563 726, EP-A 764 699, US-A 4 529 753, DE-A 37 18 520, DE-A 38 34 734, DE-A 42 32 194, DE-A 195 29 599 beschrieben, zur Absenkung von Restmonomeregehalten wässriger Polymerdispersionen zur Verfügung.

30

Für den Einsatz von Carbonylverbindungen bzw. deren Umsetzungsprodukten in der Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen muß von folgendem Stand der Technik ausgegangen werden.

35 Gemäß WO 95/33775 können zur Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen Redoxsysteme eingesetzt werden, deren Reduktionsmittel ein Addukt aus Hydrogensulfitanion und einem Keton mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder die konjugierte Säure dieses Addukts umfaßt. Die Nachbehandlung wird in Anwesenheit von im  
40 wässrigen Medium löslichen Metallverbindungen vorgenommen.

Die EP-A 767 180 empfiehlt für die Reduktion von Restmonomeregehalten ein Redox-Initiatorsystem aus organischen Hydroperoxiden, die nicht oder nur sehr schlecht in Wasser löslich sind  
45 und u.a. Addukten aus Aldehyden mit einer C-Kette von 4 bis 6 C-Atomen und Bisulfiten.

## 2

Die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 411 87.8 lehrt, zur chemischen Restmonomerenentfernung ein System aus einem Oxidationsmittel und einer organischen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure einzusetzen.

5

In einer in Vorbereitung befindlichen deutschen Patentanmeldung, mit dem internen Kürzel O.Z. 0050/49334, wird der Einsatz von Oxidationsmitteln in Kombination mit einem Redoxsystem, bestehend aus einem Aldehyd und einem anorganischen Dithionit, zur

10 Abreicherung von Restmonomeren gelehrt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein neues wirksames Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen bereitzustellen. Außerdem soll die

15 Verminderung der Restmonomerenmenge ohne Bildung von Mikrokoagulat erfolgen und sich leicht technisch nutzen lassen.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Menge an Restmonomeren in wässrigen Polymerdispersionen wirksam vermindern läßt, wenn man

20 die Nachbehandlung der Restmonomere enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen unter Zugabe eines Redoxinitiatorsystems durchführt, das im wesentlichen

25 a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge

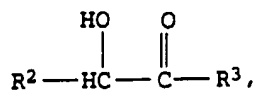
a<sub>1</sub>) eines Oxidationsmittels

30

worin  $R^1$  Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl- oder eine  $C_6$ - bis  $C_{12}$ -Arylgruppe bedeutet, und/oder

35 a<sub>2</sub>) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und

b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge

40 b<sub>1</sub>) einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindung

45

## 3

worin  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder eine  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppe bedeuten, die funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann,  $R^2$  und  $R^3$  optional durch Methylengruppen eine Ringstruktur ausbilden, die funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann, und/oder

b<sub>2</sub>) einer in wässrigem Medium solche  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen freisetzende Verbindung, und

c) vorteilhaft katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann

umfaßt.

Das Oxidationsmittel des Redox-Initiatorsystems soll in der Lage sein, Radikale zu bilden. Im Redoxsystem wird bevorzugt Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt, aber auch Kaliumperoxid, Natriumperoxid, Natriumperborat sowie weitere in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid bildende Vorstufen. Ferner können beispielsweise auch Ammonium-, Kalium- oder Natriumpersulfat, Peroxydischwefelsäure und deren Salze, Ammonium-, Kalium- oder Natriumperphosphat oder -diperphosphat, Kaliumpermanganat und andere Salze von Persäuren eingesetzt werden. Prinzipiell ebenfalls geeignet sind organische Hydroperoxide, wie beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid. Es ist jedoch auch möglich, Gemische verschiedener, oben genannter Oxidationsmittel einzusetzen.

Die Menge an zugesetztem Oxidationsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 5, bevorzugt bei 0,002 bis 3, besonders bevorzugt bei 0,003 bis 2, ganz besonders bevorzugt bei 0,01 bis 1,5 und vorzugsweise bei 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

Als Reduktionsmittel sind in der Regel aliphatische  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen, wie aliphatische  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde und/oder aliphatische  $\alpha$ -Hydroxyketone, deren isomeren und/oder mit funktionellen Gruppen substituierten und/oder olefinisch ungesättigten Verbindungen und Gemische davon, sowie Vorstufen, die in wässriger Lösung diese  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen freisetzen, wie beispielsweise Acetale und Mercaptale, geeignet. Für  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen beispielhaft genannt seien Glykolaldehyd und/oder dessen Dimere 2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan, Phenylglykolaldehyd, 2-Hydroxy-3-phenylpropionaldehyd, Glycerinaldehyd und dessen höhere homologen Verbindungen, wie Aldotetrosen, Aldopentosen und Aldohexosen, sowie  $\alpha$ -Hydroxyaceton,

$\alpha, \alpha'$ -Dihydroxyacetone, 1-Hydroxybutanon-2, 1-Hydroxypentan-2, 1-Hydroxyhexanon-2, 3-Hydroxybutanon-2 (Acetoin), 4-Hydroxyhept-2-enon-5, 2-Hydroxypentan-3, 3-Hydroxypentan-2, 3-Hydroxyheptanon-4, 4-Hydroxyheptanon-3, 4-Hydroxy-2,2-dimethylpentanon-3, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpentanon-4, 2-Hydroxy-1-phenylpropanon-1, 1-Hydroxy-1-phenylpropanon-2, 1-Hydroxy-1-phenylbutanon-2, 2-Hydroxy-1-phenylbutanon-1, 2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon (Benzoin), 2-Hydroxy-1-phenylpentandion-1,4, 1-Hydroxy-1-phenylpentandion-2,4, aber auch cyclische  $\alpha$ -Hydroxyketone, wie 10 2-Hydroxycyclohexanon (Adipoin) und 2-Hydroxycyclopentan-2-on (Glutaroin). Bevorzugt werden  $\alpha$ -Hydroxyacetone,  $\alpha, \alpha'$ -Dihydroxyacetone, 1-Hydroxybutanon-2, 1-Hydroxypentan-2 und/oder 3-Hydroxybutanon-2 (Acetoin), besonders bevorzugt jedoch  $\alpha$ -Hydroxyacetone und/oder  $\alpha, \alpha'$ -Dihydroxyacetone eingesetzt.

15 Die Menge an zugesetztem Reduktionsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,005 bis 5 bevorzugt bei 0,01 bis 3, besonders bevorzugt bei 0,03 bis 2 und ganz besonders bevorzugt bei 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. Auch höhere 20 Mengen an Reduktionsmittel sind möglich, in der Regel aber wirtschaftlich nicht sinnvoll.

Die für die Nachbehandlung vorteilhaften Metallverbindungen sind üblicherweise vollständig im wässrigen Medium der Polymer- 25 dispersion löslich, und deren metallische Komponente darüber hinaus in der Lage, in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen zu können. Die gelösten Metallionen wirken katalytisch und unterstützen die Elektronenübertragungsreaktionen zwischen den eigentlich wirksamen Oxidations- und Reduktionsmitteln. Als 30 gelöste Metallionen kommen prinzipiell Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cobalt-, Titan-, Cer- oder Chromionen in Betracht. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische verschiedener, sich nicht störender Metallionen, wie beispielsweise das System  $\text{Fe}^{2/3+} / \text{VSO}_4^-$ , zu verwenden. Bevorzugt werden 35 Eisenionen eingesetzt.

Die gelösten Metallionen werden in katalytischen Mengen, üblicherweise im Bereich bis 1000, bevorzugt 5 bis 500 und besonders bevorzugt 10 bis 100 ppm, bezogen auf die Gesamtmonomerenmasse verwendet. 40

Die Komponenten des erfindungsgemäß verwendeten Initiatorsystems werden zweckmäßigerweise zur Nachbehandlung der auf ca. 50 bis 130, bevorzugt 60 bis 120 und besonders bevorzugt auf 80 bis 100°C 45 erhitzten Polymerdispersion bevorzugt bei Normaldruck, gegebenenfalls aber auch bei einem Druck von größer oder kleiner 1 bar (absolut), unter Rühren allmählich gleichzeitig oder nacheinander

SPM

## 5

zudosiert, wobei im letzten Fall bevorzugt zuerst das Oxidationsmittel zugesetzt wird. Besonders günstig ist das gleichzeitige Zudosieren von Oxidations- und Reduktionsmittel über zwei separate Zuläufe. Dabei kann die Zugabe der Initiator Komponenten  
5 beispielsweise von oben, unten oder durch die Seite des Reaktors erfolgen. Bevorzugt wird das Initiatorsystem jedoch von unten dosiert. Da die optimale Dauer der Initiatorzudosierung u.a. von der Monomerenzusammensetzung, der Größe des Reaktionsansatzes und der Reaktorgeometrie abhängig ist, ist es zweckmäßig, diese in  
10 Vorversuchen zu ermitteln. Abhängig von der gestellten Aufgabe, kann die Dauer der Initiatorzugabe wenige Sekunden bis mehrere Stunden betragen. Besonders günstig ist es, wenn die in katalytischen Mengen eingesetzte Metallverbindung der Polymerdispersion vor der Zugabe des Oxidations- und Reduktionsmittels zugesetzt  
15 wird.

Die Nachbehandlung wird üblicherweise bei einem pH-Wert  $\leq 10$  durchgeführt. Zur pH-Einstellung der Polymerdispersion können prinzipiell Basen, wie beispielsweise Natronlauge, Ammoniakwasser  
20 oder Triethanolamin verwendet werden. Für die Nachbehandlung der Polymerdispersion ist ein pH-Bereich von  $\geq 2$  und  $\leq 10$  günstig, bevorzugt ist jedoch ein pH-Bereich zwischen  $\geq 6$  und  $\leq 8$ . Bei der pH-Einstellung mit Basen könnten jedoch die katalysierenden Metallionen in schwerlösliche Hydroxide oder Hydroxo-Komplexe  
25 überführt werden. Zur Sicherstellung ausreichender Metallionen-Konzentrationen während der Nachbehandlung ist daher der Zusatz von Komplexmitteln, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure und/oder deren jeweilige Natriumsalze und/oder die  
30 Verwendung von stabilen Metallionenkomplexen, wie beispielsweise Eisen-(III)/Natrium-Ethylendiamintetraacetat von besonderem Vorteil.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur  
35 Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen, die durch radikalische Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren erhältlich sind.

40 Als wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren u.a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise die Olefine Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol, o-Methylstyrol, o-Chlor-  
45 styrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat und Vinylstearat, Ester

## 6

- aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und
- 5 insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie  $C_{4-8}$ -konjugierte
- 10 Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatdispersionen in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem Verfahren der radika-
- 15 lischen wässrigen Emulsionspolymerisation zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen (25 °C, 1 atm) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.
- 20 Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumar-
- 25 säure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

- Im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen
- 30 wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatdispersionen werden die vorgenannten, eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisenden Monomeren im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als
- 35 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

- Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wässrigen Polymerisatdispersionen erhöhen, weisen
- 40 normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, unter denen das N-Methyl-
- 45 olacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylrest aufweisende



- Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, unter denen die
- 5 Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylate sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat,
- 10 Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- $C_1$ - $C_8$ -Hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und
- 20 Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatdispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von 0,5 bis 10
- 25 Gew.-% einpolymerisiert.

- Die Herstellung wässriger Polymerdispersionen ist vielfach beschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, S. 659ff
- 30 (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, Vol. 1, S. 35ff (1966); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965) und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)]. Sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation von wenigstens eine olefinisch
- 35 ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators sowie in Gegenwart von Emulgatoren und ggf. Schutzkolloiden und üblichen weiteren Zusatzstoffen. In der Regel erfolgt hierbei der Zusatz der Monomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als Initiator ist
- 40 die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150 und bevorzugt 60 bis 120°C. Die Polymerisation findet ggf. unter Druck statt. Als Emulgatoren werden
- 45 insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit

nichtionischen Dispergiermitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Nachbehandlung der wässrigen Polymer-  
5 dispersion zur Verminderung der Restmonomerenmenge erfolgt insbesondere, nachdem die Gesamtmonomerenmenge in der radikalischen Emulsionspolymerisation zu mindestens 95 und bevorzugt jedoch zu mindestens 98 bis 99 Gew.-% umgesetzt wurde. Die Verhältnisse bei der Hauptpolymerisation und bei der Nach-  
10 behandlung sind im allgemeinen verschieden. So erfolgt während der Hauptpolymerisation bei hoher Konzentration an Monomeren und wachsenden und somit immer hydrophober werdenden Oligomerradikalen der Radikaleintritt in die Dispersionspartikel leicht, während dieser bei der Nachbehandlung generell aufgrund der  
15 geringen Monomerkonzentration und mangels wachsender Oligomerradikale sehr schwierig verläuft. Bei der Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen sind daher in der Regel für die Hauptpolymerisation und die Nachbehandlung unterschiedliche Initiatorsysteme erforderlich.

20

Wie die Verfahren der radikalischen Polymerisation generell, erfolgt auch das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel unter Inertgasatmosphäre (z.B. N<sub>2</sub>, Ar).

25 Selbstverständlich ist es möglich, die nachbehandelten wässrigen Polymerdispersionen einer Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung zuzuführen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden radikalischen Redoxinitiatorsysteme ermöglichen eine wirksame Restmonomerenabsenkung in  
30 relativ kurzer Zeit. Ferner ist von Bedeutung, daß das erfindungsgemäß beanspruchte Reduktionsmittel in der Regel wässrigen Polymerdispersionen als Konservierungsmittel zuzusetzende Microcide in vorteilhafter Weise nicht zu reduzieren  
35 vermag, weshalb eine Anwendung desselben im Überschuß die diesbezügliche Qualität der wässrigen Polymerdispersion nicht mindert.

40

45

## Beispiele

## Beispiel 1:

- 5 Eine Styrol/n-Butylacrylat-Dispersion, durch radikalische Polymerisation aus 23 kg Styrol, 25 kg n-Butylacrylat, 2 kg Acrylsäure, 1,2 kg Styrol-Saatlatex-Dispersion (34 Gew.-%ig in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 300 g Natriumlaurylsulfat-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser), 500 g Dowfax® 2A1-Lösung
- 10 (Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäurenatriumsalz, 45 Gew.-%ig in Wasser), 300 g Natriumhydroxyd-Lösung (25 Gew.-%ig in Wasser), 150 g Natriumperoxodisulfat und 46 kg Wasser bei 80°C hergestellt, wies einen Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,3 auf. Die Dispersion enthielt 8404 ppm n-Butylacrylat,
- 15 1172 ppm Styrol und 2900 ppm Acrylsäure.

In der Nachbehandlung erhitzte man 1350 g dieser, mit 25 Gew.-%iger wässriger Natriumhydroxyd-Lösung auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellten wässrigen Polymerdispersion auf 85°C und

20 setzte 0,02 g Natrium/Eisen-EDTA-Komplex zu. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

- a) 30 g einer 1,2 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung
- 25 und
- b) 30 g einer 2,35 Gew.-%igen wässrigen  $\alpha,\alpha'$ -Dihydroxyaceton-Lösung
- 30 in zwei getrennten Zuläufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 30 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden n-Butylacrylat- und Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse
- 35 sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

40	Zeit Min	Styrol ppm	n-Butylacrylat ppm	Acrylsäure ppm
	0	1172	8404	2900
	60	170	4229	
45	120	54	2438	
	240	46	2079	900

## Beispiel 2:

Eine Styrol/n-Butylacrylat-Dispersion, durch radikalische Polymerisation aus 23 kg Styrol, 25 kg n-Butylacrylat, 2 kg  
 5 Acrylsäure, 1,2 kg Styrol-Saatlatex-Dispersion (34 Gew.-%ig in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 300 g Natriumlaurylsulfat-Lösung (15 Gew.-%ig in Wasser), 500 g Dowfax® 2A1-Lösung (Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäurenatriumsalz, 45 Gew.-%ig in Wasser), 300 g Natriumhydroxyd-Lösung (25 Gew.-%ig in Wasser),  
 10 150 g Natriumperoxodisulfat und 46 kg Wasser bei 80°C hergestellt, wies einen Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,3 auf.

1298 g dieser Dispersion setzte man 52 g destilliertes Wasser zu,  
 15 so daß eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% resultierte. Die auf 50 Gew.-% verdünnte und mit 25 Gew.-%iger wässriger Natriumhydroxyd-Lösung auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellte Dispersion enthielt 5785 ppm n-Butylacrylat, 393 ppm Styrol und 1800 ppm Acrylsäure. In der Nachbehandlung erhitzte  
 20 man diese wässrige Polymerdispersion auf 85°C und setzte 0,034 g Natrium/Eisen-EDTA-Komplex zu. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

a) 30 g einer 11,3 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxid-  
 25 Lösung

und

b) 30 g einer 11,3 Gew.-%igen wässrigen  $\alpha$ -Hydroxyaceton-Lösung  
 30 in zwei getrennten Zulaufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 10 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden n-Butylacrylat- und Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC  
 35 bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

40

Zeit Min	Styrol ppm	n-Butylacrylat ppm	Acrylsäure ppm
0	393	5785	1800
45 60	163	4094	
120	42	1771	
240	36	116	90

## Beispiel 3:

Eine Styrol/Butadien-Dispersion wurde durch radikalische Polymerisation aus 6 kg Styrol, 8,4 kg 1,3-Butadien, 3,6 kg Acrylsäure, 0,41 kg Styrol-Saatlatex-Dispersion (34 Gew.-% in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 135 g Texapon® NSO-Lösung (Natriumlaurylethersulfat mit durchschnittlich 2,5 Ethylenoxideinheiten; 28 Gew.-%ig in Wasser), 150 g Natriumhydroxyd-Lösung (10 Gew.-%ig in Wasser), 110 g Natriumperoxodisulfat und 18,28 kg Wasser bei 82°C hergestellt. Überschüssiges 1,3-Butadien entfernte man, indem man der auf 68°C abgekühlten Dispersion unter Rühren 2 bar Stickstoff aufpresste, entspannte und einen leichten Unterdruck (750 mbar absolut) anlegte und diesen Vorgang automatisiert ca. 1500-mal wiederholte. Nach 4 Stunden wurde eine Dispersion erhalten, die einen Feststoffgehalt von 51,3 Gew.-%, einen pH-Wert von 4,8 und Restmonomerengehalte von 1669 ppm Styrol und 280 ppm Acrylsäure aufwies.

In der Nachbehandlung erhitzte man 1350 g dieser wässrigen Polymerdispersion auf 85°C und setzte 0,02 g Natrium/Eisen-EDTA-Komplex zu. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

- a) 30 g einer 1,2 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung und
- b) 30 g einer 2,3 Gew.-%igen wässrigen  $\alpha,\alpha'$ -Dihydroxyaceton-Lösung
- in zwei getrennten Zulaufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 10 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch und die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

Zeit Min	Styrol ppm	Acrylsäure ppm
0	1669	280
60	906	
120	545	
180	383	20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in  
 5 wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem  
 Initiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nach-  
 behandlung in der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe  
 eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen
- 10 a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der  
 Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge
- a<sub>1</sub>) eines Oxidationsmittels
- 15  $R^1OOH$ ,
- worin  $R^1$  Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl- oder eine  $C_6$ -  
 bis  $C_{12}$ -Arylgruppe bedeutet, und/oder
- 20 a<sub>2</sub>) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende  
 Verbindung, und
- b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der  
 Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge
- 25 b<sub>1</sub>) einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindung
- 30 
$$R^2 - \underset{\text{HO}}{\underset{|}{\text{HC}}} - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - R^3,$$
- worin  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff und/  
 oder eine  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppe bedeuten, die funktio-  
 35 nelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt  
 sein kann,  $R^2$  und  $R^3$  optional durch Methylengruppen eine  
 Ringstruktur ausbilden, die funktionelle Gruppen enthal-  
 ten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann, und/oder
- 40 b<sub>2</sub>) einer in wässrigem Medium solche  $\alpha$ -Hydroxycarbonylver-  
 bindungen freisetzende Verbindung, und

## 13

- c) vorteilhaft katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann

5       umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel eine anorganische Verbindung ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> Wasserstoff und R<sup>3</sup> eine Methylgruppe sind.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> Wasserstoff und R<sup>3</sup> eine Hydroxymethylgruppe sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> und  
20 R<sup>3</sup> je eine Methylgruppe sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel der Polymerdispersion während der Nachbehandlung gleichzeitig in separaten  
25 Zuläufen zuführt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallionen der Polymerdispersion in der Nachbehandlung vor dem Oxidations- und Reduktionsmittel zusetzt.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als mehrwertiges Metallion Eisenionen einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
35 die Eisenionen in komplexierter Form zusetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Polymerdispersion während der Nachbehandlung 50 bis 130°C beträgt.
- 40 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachbehandlung im Überdruck, bei Normaldruck (1 bar absolut) oder im Unterdruck durchführt.

45

14

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Polymerdispersion während der Nachbehandlung  $\geq 2$  und  $\leq 10$  ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/06223

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 363 795 A (BASF AG) 18 April 1990 (1990-04-18) abstract; claims; table 1 page 3, line 32 - line 37 ---	1-12
X	EP 0 767 180 A (ATOCHEM ELF ITALIA) 9 April 1997 (1997-04-09) cited in the application abstract; claims page 4, line 14 - line 30 page 3, line 37 - line 42 ---	1
A	DE 44 19 518 A (BASF AG) 7 December 1995 (1995-12-07) cited in the application abstract; claims; example A ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 1999

Date of mailing of the international search report

12/01/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06223

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 197 41 187 A (BASF AG) 25 March 1999 (1999-03-25) cited in the application abstract; claims; examples -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 99/06223

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0363795 A	18-04-1990	DE 3834734 A FI 894302 A JP 2180904 A US 5087676 A	19-04-1990 13-04-1990 13-07-1990 11-02-1992
EP 0767180 A	09-04-1997	IT MI952024 A AT 180792 T DE 69602700 D DE 69602700 T ES 2134548 T US 5721310 A	04-04-1997 15-06-1999 08-07-1999 30-09-1999 01-10-1999 24-02-1998
DE 4419518 A	07-12-1995	AT 171956 T AU 688468 B AU 1758395 A BR 9507916 A CA 2190995 A CN 1151747 A CZ 9603520 A DE 59503864 D WO 9533775 A EP 0771328 A ES 2122559 T FI 964816 A JP 10502948 T NO 965140 A NZ 281609 A	15-10-1998 12-03-1998 04-01-1996 12-08-1997 14-12-1995 11-06-1997 13-08-1997 12-11-1998 14-12-1995 07-05-1997 16-12-1998 02-12-1996 17-03-1998 30-01-1997 26-01-1998
DE 19741187 A	25-03-1999	AU 9541198 A WO 9914249 A	05-04-1999 25-03-1999

PCT/EP 99/06223

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06223

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 197 41 187 A (BASF AG) 25. März 1999 (1999-03-25) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele -----	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06223

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0363795 A	18-04-1990	DE 3834734 A	19-04-1990
		FI 894302 A	13-04-1990
		JP 2180904 A	13-07-1990
		US 5087676 A	11-02-1992
EP 0767180 A	09-04-1997	IT MI952024 A	04-04-1997
		AT 180792 T	15-06-1999
		DE 69602700 D	08-07-1999
		DE 69602700 T	30-09-1999
		ES 2134548 T	01-10-1999
		US 5721310 A	24-02-1998
DE 4419518 A	07-12-1995	AT 171956 T	15-10-1998
		AU 688468 B	12-03-1998
		AU 1758395 A	04-01-1996
		BR 9507916 A	12-08-1997
		CA 2190995 A	14-12-1995
		CN 1151747 A	11-06-1997
		CZ 9603520 A	13-08-1997
		DE 59503864 D	12-11-1998
		WO 9533775 A	14-12-1995
		EP 0771328 A	07-05-1997
		ES 2122559 T	16-12-1998
		FI 964816 A	02-12-1996
		JP 10502948 T	17-03-1998
		NO 965140 A	30-01-1997
		NZ 281609 A	26-01-1998
DE 19741187 A	25-03-1999	AU 9541198 A	05-04-1999
		WO 9914249 A	25-03-1999